

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-112617

(43)Date of publication of application : 17.05.1988

(51)Int.Cl.

C08G 59/32
C08G 59/32
C08G 59/50
C08G 59/50
C08K 5/00
C08K 5/00
C08L 23/08
//(C08K 5/00
C08K 5:17
C08K 5:14)

(21)Application number : 61-258894

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.1986

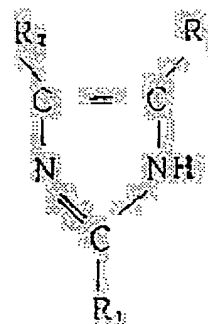
(72)Inventor : TAKAO HIROMI
TANIMOTO YOSHIO
IKEDA KIYOSHI
FUKUYAMA MASAHIRO

(54) EPOXY GROUP-CONTAINING ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having a high rate of curing and being curable in steam, air or the like, by mixing a specified ethylene copolymer with a prim. amine or an imidazole and an organic peroxide.

CONSTITUTION: The title composition is prepared by mixing 100pts.wt. copolymer (A) obtained by copolymerizing 50W85mol% ethylene (a) with 50W15mol% (meth)acrylate (b) and 1.0W8wt%, based on the total of components (a) and (b), unsaturated glycidyl ester with 0.2W5pts.wt. compound (B) selected from a prim. amine (e.g., polymethylenediamine) and an imidazole compound of the formula (wherein R is H, a 1W17C alkyl, mercapto or phenyl, and R2 and R3 are each H, methyl or hydroxymethyl or may be combined to form a ring), and 0.2W5pts.wt. organic peroxide (C) (e.g., dicumyl peroxide). By crosslinking with both of compounds B and C, the rate of crosslinking can be improved and crosslinking can be performed even in steam, air or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-112617

⑫ Int.Cl.⁴
C 08 G 59/32
59/50
C 08 K 5/00
C 08 L 23/08
//C 08 K 5/00
5:17
5:14

識別記号
NHW
106
NJA
NJE
CAF
KES
KEV

庁内整理番号
A-6561-4J
C-6561-4J
D-6561-4J
6845-4J
7602-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 エポキシ基含有エラストマー組成物

⑮ 特 願 昭61-258894

⑯ 出 願 昭61(1986)10月30日

⑰ 発 明 者 高 尾 宏 美 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者 谷 本 嘉 雄 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者 池 田 深 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者 福 山 昌 弘 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
⑰ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
⑰ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 照 外1名

明 細 書

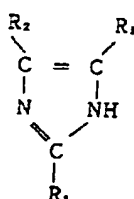
1. 発明の名称

エポキシ基含有エラストマー組成物

2. 特許請求の範囲

(A) (a) 50～85モル%のエチレン、(b) 50～15モル%のアクリル酸エステルもしくはノタクリル酸エステルおよび(c) 前記(a)、(b)両成分の合計に対して1.0～8重量%の不飽和グリシジルエステルを共重合させてなる共重合体100重量部に対し、

(B) 1級アミン類、もしくは、下記一般式で示されるイミダゾール化合物から選ばれる、少なくとも1種の化合物、0.2～5重量部、および、



(但し、式中のR₁は水素原子、または炭素数1～17のアルキル基、またはノルカプト基、フェニル基、R₂、R₃は水素原子、またはメチル基、またはヒドロキシメチル基、またはR₂、R₃が環状構造で結合される)

(C) 有機過酸化物、0.1～5重量部を配合することを特徴とするエラストマー組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は架橋可能なエラストマー組成物に関するものであり、更に詳しくはエチレンとアクリル酸エステルまたはノタクリル酸エステルと不飽和グリシジルエステルとからなる共重合体を主体とする架橋可能なエラストマー組成物に関するものである。

該エラストマー組成物は、加硫速度が速く、しかも、プレス加硫、スチーム缶加硫、熱空気中での加硫が可能である。

また、加硫物は高強度を有し、各種ホース類、ダイヤフラム、各種ベルト類、ロール、各種シ

ール材として利用できる。

〔従来の技術〕

近年、自動車、家電、機械などの諸工業の著しい技術進歩にともない、各種関連部品に使用されるゴム材料に要求される特性も多岐にわたり、それに対応すべく種々の特殊エラストマーが開発されつつあることは周知のとおりである。

このような特殊エラストマーの一種として、たとえばエチレン、(メタ)アクリル酸エステルおよび不飽和グリシジルエステルからなるエチレン系共重合体を主体とする架橋可能なエラストマー組成物が知られている。

この組成物については、有機アミン化合物またはパーオキサイドを用いて架橋することが一般的であるが、前者については架橋速度が遅く、また後者については前者が有している欠点はないが、蒸気中または空気中等では十分な架橋が得られないなどの問題点を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上記のそれぞれの欠点を改良し、架

橋速度がはやく、しかも蒸気中または空気中等でも架橋が可能なエチレン系共重合体を主体とするエラストマー組成物を与えるものである。

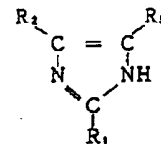
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の問題点の改良について鋭意検討を行ない、本発明に到達した。

すなわち本発明は、

(A) (a) 50～85モル%のエチレン、(b) 50～15モル%のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルおよび(c)前記(a)、(b)両成分の合計に対して1.0～8重量%の不飽和グリシジルエステルを共重合させてなる共重合体 100重量部に対し、

(B) 1級アミン類、もしくは、下記一般式で示されるイミダゾール化合物から選ばれる、少なくとも1種の化合物、0.2～5重量部、および、



(但し、式中のR₁は水素原子、または炭素数1～17のアルキル基、またはメルカプト基、フェニル基、R₂、R₃は水素原子、またはメチル基、またはヒドロキシメチル基、またはR₂、R₃が環状構造で結合される)

○ 有機過酸化物、0.2～5重量部を配合することを特徴とする、加硫速度を向上させた、加硫可能エラストマー組成物に関するものである。

本発明における(A)共重合体の構成成分である(b)アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとは炭素数1ないし8のアルコールからなるエステルであって、具体的にはアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどが例示され、これらは1種でもよいし2種以上を混合して用いてもよい。

(a)エチレンと(b)アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの割合はモル比で50～85：50～15、好ましくは58～80：42～20である。

(b)アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの含有率が上限値をこえると脆化点が高くなるのでエラストマーとして低温での使用が難かしくなる。また下限値より低いと共重合体の結晶度が高くなるので、エラストマーとしての十分な弾性が得られない。

本発明における(A)共重合体の構成成分である(c)不飽和グリシジルエステルとしては、例えば特公昭46-45085号公報に記載されているグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステルなどが例示され、これらは1種でもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

(c)不飽和グリシジルエステルの使用量は、前

記(a)および(b)の両成分の合計に対して1.0ないし8重量%であり、好ましくは1.5ないし5重量%である。不飽和グリシジルエステルの含有率が上限値をこえると耐スコーチ性が不良となり、下限値より低いと充分な架橋効果が得られない。

本発明の(A)共重合体に対し他のエチレンとの共重合可能な共単量体を共重合させることも可能である。具体的にはイソブチレン、スチレンおよびその誘導体、酢酸ビニル、テトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレンなどのハロゲン化オレフィンなどである。

本発明の(A)共重合体は公知の方法により製造される。たとえばフリーラジカル開始塊状重合、乳化重合、または溶液重合によって製造することができる。代表的な重合方法は、特公昭46-45085号公報に記載されている。たとえばフリーラジカルを生成する重合開始剤の下で、圧力500 kg/cm²以上、および温度40ないし300℃の条件により製造することができる。

ージレンナミリデン-1,6-ヘキサレンジアミンなどの芳香環をもつ脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、4,4'-ビス(オートルイジン)、4,4'-チオジアニリン、O-フェニレンジアミン、ジアニシジン、メチレンビス(オクロロアニリン)、2,4-トルエンジアミン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン、ジアミノジトリルスルホン、4-クロロ-O-フェニレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミンなどの芳香族アミン化合物、ジシアンジアミド等が例示される。

また、(B)イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソブ

本発明に用いる(A)共重合体は前記各成分を共重合させてなるものであるが、JIS K 6791で規定される190℃の熔融指数が0.5~500 g/10分、好ましくは0.5~50 g/10分の範囲にある共重合体が使用される。

本発明において、(B)1級アミン類としてはポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミンなどの脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、置換ポリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなどの脂肪族ポリアミン、エチレンジアミカルバノート、ヘキサメチレンジアミカルバノートなどのカルバノート類、モンタジアミン、N-アミノエチルピペラジン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどの脂環族ポリアミン、m-キシリレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、N,N'

ロビルイミダゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールとトリアジン複合物、2-フェニルイミダゾールとトリアジン複合物、等が例示される。

本発明において配合される(C)有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、1,1-ジ-(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシ-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等が例示される。

本発明において、(B)1級アミン類、もしくは、特定のイミダゾール化合物の添加量は、

(A) 共重合体 100 重量部あたり、0.2～5 重量部、好ましくは 0.3～5 重量部である。添加量がこの範囲より少ないと、特に、空気中における十分な架橋度が得られない。また、この範囲を超えると、添加量に比して架橋度の向上効果が小さく、経済的に利用価値がとぼしくなる。

本発明における (C) 有機過酸化物の添加量は共重合体 100 重量部あたり、0.1～5 重量部、好ましくは 0.3～4 重量部である。添加量がこの範囲より少ないと、加硫速度が遅く、この範囲を超えると、添加量に比して加硫速度の向上効果が小さく、経済的に利用価値がとぼしくなる。

本発明においては、必要に応じてゴム業界で公知の補強剤、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、ステアリン酸、および、脱泡剤等を添加することができる。

本発明のエラストマー組成物は、加圧下ないし、常圧下で温度 130℃ないし 230℃において 5～60 分間、このましくは、150℃ないし 200

℃において、5～45 分間加熱し、更に必要であれば 150℃ないし 200℃において 1 時間ないし 24 時間、蒸気中、空気中、または不活性気体中で加熱することによって良好な実用物性を発揮する。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって説明するが、

本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例 1～6 および比較例 1～6

表 1 に高圧法ポリエチレン製造設備により製造した (a) エチレンー (b) アクリル酸メチルー (c) グリシジルメタクリレート 共重合体の性状を示す。表 1 の各共重合体を使用し、表 2 に示す配合剤および、配合割合 (重量部) でミキシングロールにて混練し、それぞれのエラストマー組成物を得た。これらの組成物の加硫速度測定を、佛東洋精機製作所製の 100 型タイプオシレーティングディスクレオメーターを用い、日本ゴム協会標準規格 SRIS3102, 3105 の規定に従って、170℃で行い、加硫速度の指標である $t_c(90)$

および、加硫度の指標である MH を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 1 に対応する比較例 1～2 の結果から、本発明を応用することにより著しく加硫速度を速くでき、また、機械的強度を向上させ得ることが明らかである。

さらに、実施例 2～6 と比較例 3～5 の結果からも、本発明の組成物は従来技術である、イミダゾール化合物による加硫より著しく、加硫速度と物性が改良されていることがあきらかである。さらに、本実施例により、本発明組成物の加硫が、単に従来技術である過酸化物加硫と異なり空気中でも加硫できることがわかる。本発明組成物中の過酸化物は、特定のアミン化合物、またはイミダゾール化合物の活性剤として作用していると推定される。

比較例 6 からは、共重合体中の不飽和グリシジルエステル含量が少ないと、特に熱空気加硫において、十分な強度が得られないことがわかる。

| 比較例 | 本発明 | | | 比較例 |
|-----|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | A | B | C | D |
| 1 | 共重合体名 | 67 | 75.2 | 74.0 |
| | (a) エチレン | 32.5 | 24 | 24.6 |
| | (b) MA | 0.5*(1.5) | 0.8*(2.6) | 1.4*(4.5) |
| | (c) GMA | 0.2*(0.6) | | |
| 2 | モ組 ソル ノ ア 1 成 % | 7 | 3 | 4 |
| | 格 硫 指 数 **1 | 7 | 3 | 4 |

MA : アクリル酸メチル

GMA : グリシジルメタクリレート

* () 内は GMA の重量 %

**1 : JISK6791 の規定により 190℃で測定されたたれ加硫速度

(g/10 分)

表 2

| | 実 施 例 | | | | | | 比 較 例 | | | | | |
|------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 共 重 合 体 | 100 | 100 | | | | | 100 | 100 | 100 | | | |
| A | | | | | | | | | | | | |
| B | | | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | 100 | 100 | |
| C | | | | | | | | | | | | 100 |
| D | | | | | | | | | | | | |
| PEPブロック | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ナウガード 445 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ケミソックスAC-6 | 1 | | | | | | 1 | | | | | |
| 2-メチルイミダゾール | | 0.5 | | | | 0.8 | | | 0.6 | | | |
| 2-メルカプトベンゾイミダゾール | | | 2 | 5 | 2 | | | | | 5 | 2 | |
| ジタミルハートオキサイド | 2 | 1.5 | 4 | 2.5 | 3 | 2 | 2 | | | 2.5 | 2.5 | |
| バーヘキサ 3M | | | | | | | | | | | | |

* 1. ユニロイヤル社(アメリカ) 酸化防止剤

* 2. ヘキサメチレンジアミンカーバメート

* 3. 日本油脂精製 1,1-ジ-(1-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール

表 3

| | 実 施 例 | | | | | | 比 較 例 | | | | | |
|-----------------------------|-------|------|------|-----|-----|-----|-------|-----|-----|------|-----|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| ODR 170 °C | | | | | | | | | | | | |
| MH | 97 | 70 | 104 | 99 | 34 | 75 | 34 | 72 | 45 | 75 | 12 | 51 |
| η _c (90) | 33.5 | 40.0 | 10.2 | 7.5 | 3.9 | 3.8 | 10.5 | 50 | 50 | 18.3 | 4.0 | 13.5 |
| プレス加硫物 | | | | | | | | | | | | |
| 引張強さ (kgf/cm ²) | 205 | 209 | 226 | 171 | 128 | 145 | 131 | 203 | 25 | 176 | 67 | 165 |
| 破断伸び (%) | 220 | 300 | 320 | 370 | 580 | 420 | 620 | 250 | 740 | 320 | 750 | 450 |
| 熱空気加硫 | | | | | | | | | | | | |
| 引張強さ (kgf/cm ²) | 185 | 152 | 164 | 186 | 157 | 150 | ** | 175 | 60 | ** | 152 | 94 |
| 破断伸び (%) | 330 | 300 | 560 | 480 | 530 | 390 | ** | 380 | 740 | ** | 500 | 750 |

* 150 °C × 4H 2次加硫物

** 加硫しない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)